

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-258164

(43)Date of publication of application : 12.09.2003

(51)Int.Cl.

H01L 23/29  
H01L 21/316  
H01L 23/31  
H01L 29/06  
H01L 29/786  
H01L 51/00

(21)Application number : 2002-055299

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.2002

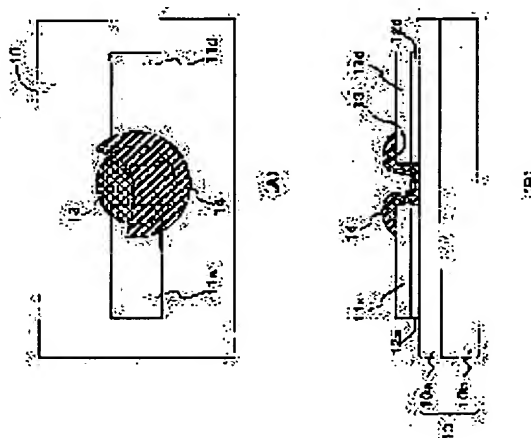
(72)Inventor : HORIUCHI KAZUNAGA  
SHIMIZU MASAOKI  
OCHIAI YUICHI  
AOKI NOBUYUKI

## (54) ORGANO-ELECTRONIC DEVICE AND ITS FABRICATING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organo-electronic device in which variation or deterioration of characteristics due to atmosphere is improved, and a method for fabricating an organo-electronic device conveniently at a low cost.

**SOLUTION:** The organo-electronic device has an organo-electronic material layer 13 where at least a part of the organo-electronic material layer 13 is sealed with an alumina sealing film 14. In the method for fabricating an organo-electronic device, the sealing film 14 is formed by depositing an alumina film at a part being sealed with the sealing film 14 using an RF sputtering system.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electron device characterized by carrying out the closure by the closure film by which it is the organic electron device which has the organic electronic ingredient layer which consists of an organic electronic ingredient, and said a part of organic electronic ingredient layer [ at least ] consists of an alumina.

[Claim 2] The organic electron device according to claim 1 characterized by said closure film being alumina film covered on the field of the side in which said organic electronic ingredient layer was prepared.

[Claim 3] The organic electron device according to claim 1 or 2 with which said organic electronic ingredient layer is characterized by showing the semi-conductor property of n mold.

[Claim 4] An organic electron device given in any 1 of claims 1-3 characterized by constituting the basic structure of said organic electronic ingredient layer with the carbon structure which has a charge transportation function, or its aggregate.

[Claim 5] The organic electron device according to claim 4 characterized by including fullerene at least as said organic electronic ingredient.

[Claim 6] The organic electron device according to claim 5 with which said fullerene is characterized by being C60 fullerene and/or C70 fullerene.

[Claim 7] An organic electron device given in any 1 of claims 1-6 to which the alumina of the field in contact with the organic electronic ingredient layer in said closure film thru/or its near is characterized by being in an oxygen-deficiency condition.

[Claim 8] An organic electron device given in any 1 of claims 1-7 characterized by being the device which functions as a field-effect transistor.

[Claim 9] The manufacture approach of the organic electron device characterized by forming the closure film to the part for the closure which manufactures the organic electron device of a publication to any 1 of claims 1-8, and by which is the manufacture approach of an organic electron device and the closure is carried out by said closure film by carrying out film deposition of the alumina film with RF sputtering system.

[Claim 10] The manufacture approach of the organic electron device according to claim 9 characterized by performing film deposition of the alumina film by said RF sputtering system into an inert gas ambient atmosphere.

[Claim 11] The manufacture approach of the organic electron device according to claim 10 characterized by using an argon as said inert gas.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electron device with which property fluctuation and degradation were improved, and its manufacture approach in detail about the organic electron device which has the organic electronic ingredient layer which consists of organic electronic ingredients, such as fullerene and a carbon nanotube, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it came to be observed as different new carbon matter from the graphite and amorphous carbon with which fullerene and a carbon nanotube were known very till then by being discovered, and a diamond. The reason is because fullerene and a carbon nanotube show the unique electronic physical properties from which the carbon matter till then differs.

[0003] For example, many carbon atoms arrange the fullerene represented by C60 and C70 to a spherical basket type, it constitutes one molecule, and melts also into organic solvents, such as benzene. Fullerene has many classes besides C60 or C70, and shows the property as a superconductor or a semi-conductor.

Moreover, the optical organic-functions effectiveness of fullerene is high, and the application as an electrophotography sensitive material is also considered. Furthermore, an element of a different kind can be confined in the interior, or fullerene can also be made to discover the effective physical properties as high-performance material by making various chemistry functional groups give outside.

[0004] Although a carbon nanotube is the new ingredient which used only carbon as the configuration element like fullerene, functions, such as a source of electron emission, a semiconductor material, and a hydrogen storage ingredient, are discovered. Since it can become a semi-conductor and a conductor, the activity in each field of electronic industry is expected as a switching element of nano meter size, because the method (chirality) of atomic arrangement changes slightly especially.

[0005] If these fullerene, a carbon nanotube, etc. are useful at the point which can produce easily what has a n-type-semiconductor property and constitute an organic electron device, using this as a semiconductor material, they attract attention further as what employed the various \*\*\*\*\* properties of these ingredients efficiently as what can meet the demand of a miniaturization. The application to the next-generation device which began to be embodied as the application to a device, molecule electronics, and quantum electronics conventionally with which especially fullerene and the good property as an electron device are found out, and C60 fullerene is represented by a solar battery, a light emitting diode (LED), the field-effect transistor (FET), etc. is especially expected.

[0006] The electron device which generally consists of a semi-conductor tends to be influenced of an ambient atmosphere. Although there are temperature, various humidity, etc. in the factor of an ambient atmosphere which influences the property of an electron device, adsorption of a gas molecule is presumed to be the factor which guides property fluctuation most quickly especially. Especially, with the semi-conductor of n mold, by adsorption of the oxygen in atmospheric air, it serves for this to carry out the trap of the electron, and a property is changed. As for the electron device containing the organic substance, such as fullerene and a carbon nanotube, the effect appears strongly.

[0007] For example, also in the state of a thin film, also by the crystallized state, the effect of oxygen was large, it was only left several minutes in atmospheric air in ordinary temperature, and the current value falls extremely at C60 fullerene (see Physical Review B and 1993 vol.47 10873.). By heat-treating in a vacuum the oxygen which stuck to C60 fullerene (intercalation) at the temperature of about 120-500 degrees C, although the purport report is carried out (see Physical Review B and 1997 vol.55 16439.), it becomes difficult to realize a cheap device in simple processes, such as selection of the costs concerning the

processing which can be desorbed, and the ingredient which can bear the elevated temperature.

[0008] Applied Physics Letters 1995 vol.67 In 121, the technique which produces FET is indicated using the thin film of C60 fullerene. Also in the technique concerned, since the effect to the thin film of C60 atmospheric fullerene is large, all evaluations of a thin film FET are carried out in a vacuum.

[0009] Moreover, Applied Physics Letters 1996 vol.68 In 1108, the laminating of FET which used C60 fullerene of n mold, and FET using the thiophene of p mold is carried out, and the technique which produces bipolar one FET is indicated. Also in the technique concerned, since FET using C60 fullerene has the large effect of atmospheric, it arranges FET using a thiophene to an outer layer, and it is devising it so that FET using C60 fullerene may not be exposed into atmospheric air.

[0010] Thus, in an organic electron device, constraint of the operating environment and component design is received from the effect to atmospheric air. In order to prevent this, to isolate a semi-conductor from an ambient atmosphere is desired by taking closure policies, such as covering a device front face by the coat film.

[0011] Generally, the easy polymer of handling is used for the sealing agent of an electron device. However, if a polymer is used for a sealing agent, in order to make the closure effectiveness enough, it is surely easy to become a thick film, it is disadvantageous for a miniaturization and thin-shape-izing of a device, and if it is difficult to obtain an advanced integrated circuit and it makes this a thin film, sufficient closure effectiveness cannot be acquired.

[0012] Moreover, when the coating liquid which dissolved the polymer in the solvent is used in case a polymer layer is formed as a sealing agent since fullerene is solvent fusibility like previous statement, it dissolves in said solvent, fullerene secedes from an organic electronic ingredient layer, and it also has the concern which degrades a semi-conductor property.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention is about the organic electron device with which the property fluctuation and degradation by atmospheric air were improved to offer [ simple and ] the organic electron device which can be realized by low cost, and its manufacture approach.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the following this inventions. That is, the organic electron device of this invention is an organic electron device which has the organic electronic ingredient layer which consists of an organic electronic ingredient, and it is characterized by carrying out the closure of said a part of organic electronic ingredient layer [ at least ] by the closure film which consists of an alumina.

[0015] Since the closure film which consists of an alumina can be formed without using a solvent, it does not dissolve said organic electronic ingredient layer, and does not make change or degradation of a semi-conductor property invite at the time of production. Moreover, since the closure film which consists of an alumina can be formed very thinly and closure effectiveness sufficient also by the thin film can moreover be secured, the organic electron device of this invention can improve the property fluctuation and degradation by atmospheric air sharply, filling the demand of a miniaturization, thin-shape-izing, or high integration. Furthermore, the closure film which consists of an alumina can be formed by very simple and low cost, and can manufacture the good organic electron device of handling nature by simple and low cost.

[0016] In addition, in this invention, "an organic electronic ingredient layer" is a layer which consists of organic electronic ingredients, and what constitutes one of the elements of an organic electron device is said. A desired device can be obtained from what has a semi-conductor property as an organic electronic ingredient by making it the predetermined configuration a conductive thing and after [ although it was still broader to the thing of a superconductivity, ] choosing the thing of a suitable property from inside and processing this if needed. For example, a field-effect transistor (FET) can be obtained with constituting each electrode of the source, a drain, and the gate suitably using the organic electronic ingredient in which a semi-conductor property is shown.

[0017] It is desirable that it is the alumina film covered as said closure film on the field of the side in which said organic electronic ingredient layer was prepared. This invention is effective when it is what shows the semi-conductor property of n mold as said organic electronic ingredient, since many of organic electronic ingredients in which the semi-conductor property of n mold is shown in a vacuum tend to be influenced of the oxygen in atmospheric air.

[0018] In the transport phenomenon of the charge in the carbon structure, the effect by adsorption of oxygen is large, and in order to be anxious also about a bad influence with a semi-conductor property reversed [ with adsorption of oxygen ], when it is constituted by the carbon structure which has a charge

transportation function, or its aggregate as basic structure of said organic electronic ingredient layer, this invention is effective. Moreover, in the case of this basic structure, since the structure itself is stable, vacuum deposition is possible and thin film formation is possible. The organic electronic ingredient layer of this basic structure can obtain easily what shows the semi-conductor property of n mold.

[0019] As said organic electronic ingredient, it is desirable that fullerene is included at least and it is desirable as the fullerene concerned that they are C60 fullerene and/or C70 fullerene.

[0020] In this invention, the alumina as said closure film may be in an oxygen deficiency condition, and, as for especially the alumina of the field in contact with said organic electronic ingredient layer thru/or its near, it is desirable that it is in an oxygen deficiency condition. as the organic electron device of this invention -- various kinds of voice -- the device which a thing [ like ] is mentioned, for example, functions as a field-effect transistor is mentioned as a suitable thing.

[0021] On the other hand, the manufacture approach of the organic electron device of this invention is characterized by forming the closure film to the part for the closure which manufactures the organic electron device of above-mentioned this invention and by which is the manufacture approach of an organic electron device and the closure is carried out by said closure film by carrying out film deposition of the alumina film with RF sputtering system. In this invention, it is desirable to perform film deposition of the alumina film by said RF sputtering system into an inert gas ambient atmosphere. As said inert gas, it is desirable to use an argon.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the organic electron device and its manufacture approach of this invention are explained to a detail.

The operation gestalt of FET (it may only be hereafter called "the C60 fullerene FET") which has the semi-conductor layer (organic electronic ingredient layer) which consists of C60 fullerene as an example of a <organic electron device> organic electron device is mentioned, and the organic electron device of this invention is explained to a detail.

[0023] Drawing 1 is the \*\* type enlarged drawing showing the C60 fullerene FET which is an example of the organic electron device of this invention, (A) is a top view and (B) is a side elevation. In drawing 1, 10 is a silicon wafer with which it comes to form with a thickness of 500nm SiO<sub>2</sub> film 10a in the front face with a thickness of 0.3mm of silicon substrate (0.01 or less ohm/cm) 10b, and becomes a gate electrode. Patterning of 11s of source electrodes with a thickness of 12nm and the 11d of the drain electrodes is carried out by the product made from gold (Au) through the glue lines 12s and 12d with a thickness of 3nm formed in the front face by the side of SiO<sub>2</sub> film 10a of a silicon wafer 10 by carrying out patterning of the titanium (Ti). 11s of source electrodes and 11d of drain electrodes have countered through a 40-micrometer gap, and the die length of the side of the opposite section concerned is 85 micrometers. In addition, glue lines 12s and 12d are layers prepared for the adhesive improvement between the front face by the side of SiO<sub>2</sub> film 10a of a silicon wafer 10, and 11s of source electrodes and 11d of drain electrodes, and if there are these [ no ] mutually and there is no problem in an adhesive property, it is not necessary to prepare them in this invention.

[0024] Furthermore, C60 fullerene is vapor-deposited and the semi-conductor layer 13 with a thickness of 100nm is formed so that pons delivery of between 11d of 11s-drain electrodes of source electrodes may be carried out. It is having polycrystal structure of having in micro many parts which have the crystal structure as a condition of C60 fullerene in this semi-conductor layer 13. You may not have the crystal structure, although it is desirable on an electrical property that it is polycrystal structure like this operation gestalt and it is more desirable that it is single crystal structure, when using fullerene, such as C60 fullerene, as a semiconductor material.

[0025] In this operation gestalt, the closure film 14 which consists of an alumina further is formed so that this semi-conductor layer 13 top may be covered, and the closure of the semi-conductor layer 13 is carried out (in addition, since it is the facilities of explanation, after some closure film 14 has cut and lacked, drawn, so that the condition of the semi-conductor layer 13 which the closure is carried out in drawing 1 (A), and is not visible may be known.). Thus, by closing the semi-conductor layer 13 with the closure film 14 which consists of an alumina, the gas in atmospheric air and the effect of the semi-conductor layer 13 especially according to oxygen can be controlled. Since the semi-conductor layer 13 which consists of C60 fullerene has the quite large gap between molecules, the molecule of gas, such as oxygen, tends to carry out the intercalation of it. It becomes the trap of conduction electron, when especially oxygen carries out an intercalation, this will not be changeful and will degrade a semi-conductor property, but if the semi-conductor layer 13 is closed like this operation gestalt by the closure film 14 which consists of an alumina, it

will serve to control that the molecule of gas, such as oxygen, carries out an intercalation.

[0026] Here for the expression by "A semi-conductor layer is closed with the closure film" \*\* The condition that the closure film covers the whole semi-conductor layer surface, transparency of gas, such as oxygen, is barred, and a semi-conductor layer cannot be reached, And \*\* closure film exists in the front face of a semi-conductor layer, and this does an operation of adsorption etc., and it may be any of two conditions of condition \*\* prevented that gas, such as oxygen, is incorporated by the semi-conductor layer from the exterior, and, of course, you may have both conditions. What is necessary is just to fill the function demanded as closure film, even if it is in which condition. Moreover, if the closure of the part in the organic electronic ingredient layer (semi-conductor layer) which wants to prevent the effect according [ on this invention and / the closure film ] to atmospheric air is carried out at least, it is sufficient, and the closure of all the front faces of an organic electronic ingredient layer must not necessarily be carried out.

[0027] Therefore, even if it is not limited and is thin, the function of the above-mentioned \*\* can be demonstrated, but if it thickens, since the function of the above-mentioned \*\* will be demonstrated at a high dimension, if it says about the closure engine performance, as the thickness of the closure film 14 is thick, it is more effective. However, if it is made not much thick too much, it results in going back to the demand of a miniaturization, thin-shape-izing, and high integration of a device, and is not desirable. As thickness of the closure film 14, it is desirable that it is [ 5nm or more ] 5000nm or less, and it is desirable that it is [ 10nm or more ] 1000nm or less.

[0028] The quality of the material of the closure film 14 is an alumina. By using an alumina, the semi-conductor layer 13 closure can be realized good like previous statement. Moreover, although an organic electronic ingredient may carry out the dissolution etc. with the solvent contained in the coating liquid which dissolved the polymer at the time of formation in having prepared the closure film of a polymer in the front face of the organic electronic ingredient layer which consists of an organic electronic ingredient, an organic electronic ingredient and affinity of an alumina are good, its adhesive property is high, and an organic electronic ingredient does not have the concern which carries out the dissolution etc., either, in order not to use a solvent at the time of film deposition.

[0029] As for the alumina as closure film 14, it is desirable that it is in an oxygen deficiency condition. By making the alumina as closure film 14 into an oxygen deficiency condition, the oxygen which is going to invade is presumed to be what is captured by the alumina of the oxygen deficiency condition concerned. Here, "an alumina is an oxygen deficiency condition" means the condition that oxygen ran short rather than the theoretical stoichiometry (it is made a mole ratio and is aluminum:O=2:3) of an alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>). It can judge by XPS measurement whether it is in an oxygen deficiency condition. when the direction of the oxygen atomic ratio of the front face of the closure film (this operation gestalt closure film 14) which specifically serves as the measuring object by XPS measurement, the front face of the alumina single crystal as comparison contrast, and the front face of the closure film which serves as the measuring object when it was alike, it attaches and an oxygen atomic ratio is measured on the same conditions becomes a low value, if this closure film is in an oxygen deficiency condition, it can be concluded. in addition -- even if the closure film 14 is called oxygen deficiency condition -- the closure film 14 -- to be what all depend on the alumina of an oxygen deficiency condition is not demanded, and if the field in contact with the semi-conductor layer 13 thru/or its near are based on the alumina of an oxygen deficiency condition, it will not be cared about.

[0030] Although there is especially no limit in extent of the oxygen deficiency condition in the field in contact with the semi-conductor layer 13 thru/or its near, it is more desirable to consider as extent which makes the merit by the oxygen deficiency condition discover effectively, maintaining the property as an alumina. About the approach of changing the alumina as closure film 14 into an oxygen deficiency condition, it mentions later.

[0031] Like the term of an organic electron device, the operation gestalt of the C60 fullerene FET is mentioned and the manufacture approach of the organic electron device of <manufacture approach of organic electron device> this invention is also explained to a detail using drawing 1 . In addition, since the manufacture approach of the organic electron device of this invention has the description in formation of the closure film and all well-known approaches can be conventionally applied satisfactory about other configurations, only formation of the closure film is explained and the explanation about other configurations is omitted.

[0032] Although an approach, the electronic heating method, etc. which especially a limit does not have, for example, carry out film deposition as the formation approach of the closure film 14 using RF sputtering system are mentioned, the approach of carrying out film deposition using RF sputtering system especially is



desirable. It is desirable to perform film deposition of the alumina film especially by said RF sputtering system into an inert gas ambient atmosphere (for example, argon atmosphere). It is presumed that this reason is as follows.

[0033] If film deposition of the alumina is carried out to the bottom of an inert gas ambient atmosphere, the film obtained will be in the condition (oxygen deficiency condition) that oxygen ran short from the ideal oxygen abundance ratio of an alumina. The closure film by the alumina of an oxygen deficiency condition is presumed to be what demonstrates the operation which captures the oxygen which is going to invade like previous statement. Therefore, it is desirable to be based on RF sputtering system which can form the closure film which demonstrates an oxygen capture operation, and it is desirable to carry out especially into an inert gas ambient atmosphere.

[0034] in addition -- like previous statement -- the closure film 14 -- what is necessary is to perform only the phase in early stages of film deposition into an inert gas ambient atmosphere, in carrying out film deposition of the alumina film with RF sputtering system since it will not matter if the field which is not required but contacts the semi-conductor layer 13 thru/or its near depend that it is what all depend on the alumina of an oxygen deficiency condition on the alumina of an oxygen deficiency condition For example, among the time amount which film deposition takes, 1 / time amount of 50 - 1/2 performs film deposition in an inert gas ambient atmosphere, introduces oxygen after that, and the remaining time amount performs film deposition in the ambient atmosphere containing oxygen. By doing in this way, considering as the ambient atmosphere which does not contain oxygen in the case of the film deposition of the field in contact with the semi-conductor layer 13 to make into an oxygen deficiency condition thru/or its near, it can be supposed that half a fault of the closure film is formed in the ambient atmosphere containing oxygen, and it can raise the crystallinity as the whole film.

[0035] As inert gas in an inert gas ambient atmosphere, for example, helium, nitrogen, an argon, neon, a krypton, xenon gas, etc. can be used, especially, the nitrogen from lowness and the argon of a price are desirable, and the speed of the film deposition speed of RF sputtering to an argon is still more desirable. Moreover, the hydrogen of a minute amount may be mixed as a reducing agent, and the film with more little oxygen can be formed in that case.

[0036] In addition, what is necessary is for the magnitude of an object (organic electron device in front of the closure) thru/or its part for the closure, a configuration, structure, the quality of the material, the thickness of the alumina closure film considered as a request, etc. just to adjust suitably as various conditions, such as RF output and RF frequency. In addition, since a solvent is not needed for formation of the closure film 14 which consists of an alumina like previous statement, there is also no concern which dissolves the semi-conductor layer 13 in the case of film deposition.

[0037] Although the C60 fullerene FET was mentioned as the example and the above operation gestalt explained it about the organic electron device and its manufacture approach of this invention, this invention is not limited to this. Of course, the ingredient and configurations mentioned concretely, such as a numeric value, and a substrate, an electrode, are instantiation to the last, and according to the purpose, conventionally, these can consider well-known knowledge and can change it suitably.

[0038] As an organic electronic ingredient to be used, the various fullerene of C32, C50, C58, C70, C76, C78, C82, C84, C90, and C96 besides C60 fullerene, a carbon nanotube (the horning die whose diameter is continuously expanded from one edge to the other-end section --) It has a tube at the coil mold and core which are carrying out the shape of a spiral as a whole. The nano bead mold of the configuration where this penetrated the spherical bead etc. contains what has not carried out the tube configuration strictly. The various organic electronic ingredients which can form membranes can be mentioned including one or more double association between carbon, such as polyenes, pyrroles, thiophenes, porphyrins, phthalocyanines, and perylenes.

[0039] Membrane formation nature, the low price of a price, and the viewpoint of semi-conductor properties (mobility, an ON/OFF ratio, etc. in FET) to fullerene is desirable, and C60 fullerene and C70 fullerene are desirable especially. Although you may use by the one-sort independent, even if two or more sorts are mixed and used for these organic electronic ingredients, they are not cared about.

[0040] As a configuration of an organic electronic ingredient layer, it is not restricted to the condition of forming the film by the set of an organic electronic ingredient. For example, you may be the configuration arranged so that pons delivery of 1 thru/or several carbon nanotubes may be carried out to inter-electrode [ which counters / two ]. In this case, although a "layer" is not constituted geometrically, in this invention, it shall include in the concept of "an organic electronic ingredient layer" also about the configuration concerned. Moreover, even if it carries out arrangement immobilization of the carbon nanotube at the shape

of a mesh and being constituted in the shape of a matrix, it can use as an organic electronic ingredient layer. That is, in this invention, if an organic electronic ingredient layer is the configuration of using organic electronic ingredients, such as fullerene and a carbon nanotube, as a configuration member (for example, semi-conductor) of an electron device, it is altogether contained in the concept. In order that the description of this invention may prevent the effect by atmospheric air about the part of the organic electronic ingredient layer concerned which influences the property as an electron device at least, it becomes the point to be constituted so that it may close by the closure film.

[0041] In order to give various electrical characteristics to an organic electronic ingredient layer, other bodies may be arranged in advance of the closure by said closure film. being concerned -- others -- a body can be arranged after the organic electronic ingredient stratification by making the gap between organic electronic ingredients in confusion ex post with the means of adsorption or others, or making it incorporate with an organic electronic ingredient at the time of the organic electronic ingredient stratification. Moreover, when it is the organic electronic ingredient layer which consists of fullerene, it is also possible to shut up and arrange a body besides the above inside this fullerene. Furthermore, it is also possible to control the electrical characteristics of the device obtained by making various chemistry functional groups give outside the organic electronic ingredient which constitutes an organic electronic ingredient layer.

[0042] said -- others -- as a body, a molecule, an organization, etc. which were extracted from an atom, a molecule, ion, the particle, the polymer, and the organism are mentioned, for example, and what has properties, such as insulation, conductivity, semi-conductivity, extinction nature, the luminescence, color enhancement, elasticity, generation-of-electrical-energy nature, and light-sensitive, is mentioned as the property. These properties may change with temperature, humidity, or controlled atmospheres. Moreover, it does not matter even if it seems that various electrical properties are discovered by being incorporated by the organic electronic ingredient layer even if it does not have an electrical property especially in itself.

[0043] Moreover, as a body besides the above, a functional molecule, a functional particle, etc. may have the designed function. In recent years, many semi-conductivity is found out by many of molecules and particles, and a switching function, a memory, etc. can be given to the contact part or condensation part between organic electronic ingredients.

[0044] The molecule which has the bias of a charge in the interior of a molecule as a functional molecule is desirable, and the molecular assembly operated by the set of the molecule which combined molecular species with charge supply nature and molecular species with charge receptiveness, the molecule which combined the molecular species which has charge supply nature or charge receptiveness in a symmetrical molecule, the macromolecule which consists of those repeats, or these molecules is mentioned. In addition, an electron affinity and the value of ionization potential can define the above-mentioned charge supply nature and charge receptiveness. Moreover, biomolecules, such as DNA and a collagen, or the artificial molecule copied to the living body may be used, and it becomes possible to add a function similar to a living body.

[0045] The vesicle and ceramics which consist of the organism of carbon atoms, such as metallic-oxide particles, such as metal particles, such as gold, and ZnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, an intermetallic-compound particle which consists of an alloy, and fullerene, the derivative of fullerene, a polymer particle, the micell structure in a solution, a colloidal particle, and a lipid as a functional particle, DIN DORIMA, etc. are mentioned, and what processed to those complex or them according to the application can be used.

[0046] If the configuration of the organic electron device of this invention is an electron device which has the organic electronic ingredient layer which consists of an organic electronic ingredient which is not restricted to a field-effect transistor (FET) and serves as a closure object, it is satisfactory. The next-generation device which began to be embodied as molecule electronics and quantum electronics is mentioned to a device conventionally which is specifically represented by a solar battery besides FET, the light emitting diode (LED), etc.

[0047]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained more to a detail. However, this invention is not restricted at all by the following examples.

[0048] To the substrate with an electrode of the condition before the semi-conductor layer 13 and the closure film 14 of the process which produces the C60 fullerene FET shown in vacuum evaporation drawing 1 of <example 1 of comparison> aC60 fullerene are formed, as shown in drawing 2, it wired. Here, 15 is a substrate with an electrode and is a thing in the condition that the semi-conductor layer 13 and the closure film 14 are not formed in the C60 fullerene FET shown in drawing 1. The thickness of each class, electrode size, arrangement, etc. are as the term of said operation gestalt having explained.



[0049] Moreover, the ammeter which can measure the current value to which  $I_{sd}$  flows between source-drains, the power unit with which  $V_g$  may impress gate voltage, and  $V_{sd}$  are the power units which may impress the electrical potential difference between source-drains (also setting for other examples and examples of a comparison above the same.).

[0050] In this condition, impressing an electrical potential difference on condition that electrical-potential-difference  $V_{sd}=30V$  between gate voltage  $V_g=30V$  and a source-drain, the heating vacuum evaporation of the C60 fullerene was carried out in the vacuum chamber, and the semi-conductor layer (organic electronic ingredient layer) was formed in the field X in drawing 2 . Then, as shown in drawing 3 , the current value  $I_{sd}$  went abruptly up with initiation of vacuum evaporation, and greeted the peak at the time of vacuum evaporation termination. Then, the big fluctuation to a current value was produced also neither by a vacuum pump halt nor installation of nitrogen. In addition, drawing 3 is a graph which shows transition of the time of the semi-conductor stratification in the example 1 of a comparison concerned and the current value  $I_{sd}$  between source-drains just behind that.

[0051] The C60 fullerene FET was exposed into atmospheric air with this condition, impressing each electrical potential difference similarly. Then, the current value  $I_{sd}$  between source-drains fell rapidly, as shown in drawing 4 . The oxygen in atmospheric air carries out the intercalation of this to a semi-conductor layer, and it is presumed to be that in which the semi-conductor layer has deteriorated. In addition, drawing 4 is a graph which shows transition of the current value  $I_{sd}$  between source-drains after exposure into the atmospheric air of the semi-conductor layer in the example 1 of a comparison concerned. If about 20 minutes pass after being exposed into atmospheric air, the current value  $I_{sd}$  between source-drains will turn into a quite low value, and even if it performs vacuum suction after that, it turns out that it is not easily desorbed from the oxygen which has once carried out the intercalation. In addition, in drawing 4 , the "vacua" of \* mark is in the condition of  $1.33 \times 10^{-4}$  or less ( $1 \times 10^{-6}$  or less Torrs) Pa of degree of vacuums.

[0052] When heating with a temperature of 200 degrees C was carried out for 20 minutes in the vacuum to this C60 fullerene FET, the current value  $I_{sd}$  between source-drains was recovered mostly, but if exposed into atmospheric air, it will have fallen quickly. Moreover, even if it carried out heating with a temperature of 200 degrees C in atmospheric air, the current value  $I_{sd}$  between source-drains was not recovered at all.

[0053] vacuum chamber another before being exposed into atmospheric air about the C60 fullerene FET after vapor-depositing C60 fullerene in the example 1 of the <example 1> above-mentioned comparison -- moving -- a semi-conductor layer (the field X in drawing 2 ) -- a wrap -- the closure film which consists of an alumina like was formed, and the C60 fullerene FET of an example 1 was manufactured. RF sputtering system performed film deposition on conditions with an RF output 60W and an RF frequency of 13.56MHz. At this time, the film deposition environment was made into the inside of a 7.5-8.0Pa argon (Ar) ambient atmosphere, and film deposition time amount was made into 120 minutes. The thickness of the obtained closure film was 200nm.

[0054] The C60 fullerene FET of obtained this example was exposed into atmospheric air, impressing an electrical potential difference on condition that electrical-potential-difference  $V_{sd}=30V$  between gate voltage  $V_g=30V$  and a source-drain. Then, the current value  $I_{sd}$  between source-drains hardly changed also with the passage of time, as shown in drawing 5 . In addition, drawing 5 is a graph which shows transition of the current value  $I_{sd}$  between source-drains after exposure into the atmospheric air in the example 1 concerned.

[0055] Furthermore, about the C60 fullerene FET of this example two weeks after being exposed into atmospheric air, gate voltage  $V_g$  was changed in -10V-30V, and the relation between the electrical potential difference  $V_{sd}$  between source-drains and a current value  $I_{sd}$  was measured. The graph of the result is shown in drawing 6 . As shown in the graph of drawing 6 , it turns out by changing gate voltage  $V_g$  that the relation between the electrical potential difference  $V_{sd}$  between source-drains and a current value  $I_{sd}$  is changing. That is, it turns out that the C60 fullerene FET of this example shows transistor characteristics in atmospheric air.

[0056] The C60 fullerene FET of this example was left in atmospheric air as it was for one month after manufacture, and transistor characteristics were again investigated like the above. The graph of the result is shown in drawing 7 . Change was not looked at by the relation between the electrical potential difference  $V_{sd}$  between source-drains, and a current value  $I_{sd}$  as shown in the graph of drawing 7 . It is thought that property fluctuation has not been generated on the alumina film which exists near the semi-conductor layer which consists of C60 RAREN, either, since degradation does not appear in the C60 fullerene FET by which the closure was carried out in addition by the closure film which consists of an alumina even if it carries out

long duration neglect, and it can guess that the alumina film in especially an oxygen deficiency condition is functioning as low film of gas permeability.

[0057] In addition, when the C60 fullerene FET of this example was quickly cooled at low temperature (liquid helium temperature) promptly after manufacture, it returned to ordinary temperature at the room temperature again and transistor characteristics were investigated like the above, the almost same property was shown. This shows that the closure film which consists of an alumina also by the rapid temperature change did not exfoliate from a semi-conductor layer.

[0058] In the example 1 of the <example 2> above-mentioned comparison, the closure film which consists of an alumina almost like an example 1 about the C60 fullerene FET after vapor-depositing C60 fullerene was formed. However, in this example, the ambient atmosphere in the case of the film deposition by RF sputtering system was made into the inside of a 7.5-8.0Pa argon (Ar) ambient atmosphere like the example 1 1/10 of the beginning among the whole film deposition time amount, and the remaining time amount 9/10 made it the inside of the 1:1 mixing ambient atmosphere of an argon (Ar) and oxygen (O<sub>2</sub>) with this \*\*. Other conditions manufactured the C60 fullerene FET of an example 2 like the example 1. The thickness of the obtained closure film was 180nm.

[0059] Although the C60 fullerene FET of obtained this example was exposed into atmospheric air, impressing an electrical potential difference on condition that electrical-potential-difference  $V_{sd}=30V$  between gate voltage  $V_g=30V$  and a source-drain, the current value  $I_{sd}$  between source-drains hardly changed also with the passage of time like the example 1. Moreover, transistor characteristics were investigated like the example 1. The graph of the result is shown in drawing 8. As shown in the graph of drawing 8, the relation between the electrical potential difference  $V_{sd}$  between source-drains and a current value  $I_{sd}$  is almost the same as that of the graph of drawing 6 of an example 1, and change was not seen. Even if it is only the front face where the field which makes the condition of the alumina in the closure film an oxygen deficiency condition contacts a semi-conductor layer from this thru/or its near, it turns out that a good result is shown.

[0060] It removes having replaced with C70 fullerene the ingredient used for formation of a semi-conductor layer from C60 fullerene in the example 1 of the <example 2 of comparison> comparison. The semi-conductor layer 13 is formed impressing gate voltage  $V_g$  and the electrical potential difference  $V_{sd}$  between source-drains like the example 1 of a comparison. When transition of the current value  $I_{sd}$  between source-drains after being exposed into atmospheric air the process and after that was checked, falling rapidly in the phase exposed into atmospheric air etc. brought the same result as the example 1 of a comparison.

[0061] In the <example 3> example 1, except for having used the C70 fullerene FET of the example 2 of a comparison which replaced with C70 fullerene the ingredient used for formation of a semi-conductor layer from C60 fullerene, the closure film which consists of an alumina like an example 1 was formed, and the C70 fullerene FET of an example 3 was manufactured. The thickness of the obtained closure film was 200nm.

[0062] When the same trial (current value  $I_{sd}$  transition between source-drains after exposure among atmospheric air, transistor-characteristics investigation, neglect among the atmospheric air during one month, sudden cooling) as an example 1 was performed about the C70 fullerene FET of obtained this example, the result as an example 1 with the same all was obtained. This shows that the good closure film can be formed and the C70 fullerene FET with little effect to atmospheric air can be manufactured by C70 fullerene as well as C60 fullerene.

[0063] In the <example 4> example 2, except for having used the C70 fullerene FET of the example 2 of a comparison which replaced with C70 fullerene the ingredient used for formation of a semi-conductor layer from C60 fullerene, the closure film which consists of an alumina like an example 1 was formed, and the C70 fullerene FET of an example 4 was manufactured. The thickness of the obtained closure film was 180nm.

[0064] When the same trial (current value  $I_{sd}$  transition between source-drains after exposure among atmospheric air, transistor-characteristics investigation, neglect among the atmospheric air during one month, sudden cooling) as an example 2 was performed about the C70 fullerene FET of obtained this example, the result as an example 2 with the same all was obtained. This shows that the field which makes the condition of the alumina in the closure film an oxygen deficiency condition shows a result good only in the front face in contact with a semi-conductor layer thru/or its near like C60 fullerene, when C70 fullerene is used as a semi-conductor layer.

[0065] In the example 1 of the <example 3 of comparison> above-mentioned comparison, about the C60 fullerene FET after vapor-depositing C60 fullerene, before being exposed into atmospheric air, the epoxy

resin of hardenability was used and the closure film was formed. the coating liquid (epoxy light made from NIRAKO (#69)) which specifically contains an epoxy resin -- a semi-conductor layer (the field X in drawing 2 ) -- a wrap -- the closure film which applies like, is made to carry out heat hardening, and consists of an epoxy resin was formed, and the C60 fullerene FET of the example 3 of a comparison was manufactured. The thickness of the obtained closure film was about 1mm.

[0066] The C60 fullerene FET of this acquired example of a comparison was exposed into atmospheric air like the example 1 of a comparison, impressing an electrical potential difference on condition that electrical-potential-difference  $V_{sd}=30V$  between gate voltage  $V_g=30V$  and a source-drain. then, the fall rate of the current value  $I_{sd}$  between source-drains according to the effect of oxygen compared with the example 1 of a comparison in which a semi-conductor layer is directly exposed into atmospheric air -- slowly -- having become (it being made time amount and they being about 5 times) -- the current became below limit of detection with time amount progress. By the closure film which consists of an epoxy resin, about [ that the closure effectiveness is not enough ] and thickness is also large, and this shows that it is disadvantageous also to the miniaturization of a device, thin-film-izing, and high integration.

[0067] In the example 1 of the <example 4 of comparison> above-mentioned comparison, about the C60 fullerene FET after vapor-depositing C60 fullerene, before being exposed into atmospheric air, polymethylmethacrylate (the product made from PMMA:Aldrich, molecular weight 75000) was used, and the closure film was formed. the coating liquid (concentration 1.5 mass [ of PMMA ] %) which specifically dissolved PMMA in the organic solvent (toluene) -- a semi-conductor layer (the field X in drawing 2 ) -- a wrap -- the closure film which applies with a spin coat like, is made to carry out stoving, and consists of PMMA was formed, and the C60 fullerene FET of the example 4 of a comparison was manufactured. This actuation was performed like the example 1 of a comparison, impressing gate voltage  $V_g$  and the electrical potential difference  $V_{sd}$  between source-drains.

[0068] The current value  $I_{sd}$  between source-drains decreased rapidly immediately after spreading by said coating liquid. This is the effect of said organic solvent which remained in the closure film which consists of PMMA, and it is guessed that it is that in which C60 fullerene began to melt into the closure film. In addition, the thickness of the closure film finally obtained was 1 micrometer.

[0069] In the example 4 of the <example 5 of comparison> comparison, except for having used water-soluble PMMA coating liquid (what dissolved the copolymerization polymer (the product made from Aldrich, molecular weight 15000) of methyl methacrylate and a methacrylic acid in water, and was prepared to 1.5 mass %), although the closure film which consists of PMMA is formed, the closure film was formed like the example 4 of a comparison, and the C60 fullerene FET of the example 5 of a comparison was manufactured.

[0070] The current value  $I_{sd}$  between source-drains decreased rapidly immediately after spreading by said coating liquid. This is the effect of moisture or the functional group of PMMA which remained in the closure film which consists of PMMA, and it will be in the same condition as the case where oxygen sticks to the semi-conductor layer which consists of C60 fullerene, and it will be guessed that it is that by which the electrical conductivity of a semi-conductor layer was controlled. In addition, the thickness of the closure film finally obtained was 1.2 micrometers.

[0071]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, simple, the organic electron device which can be realized by low cost, and its manufacture approach can be offered for the organic electron device with which the property fluctuation and degradation by atmospheric air were improved.

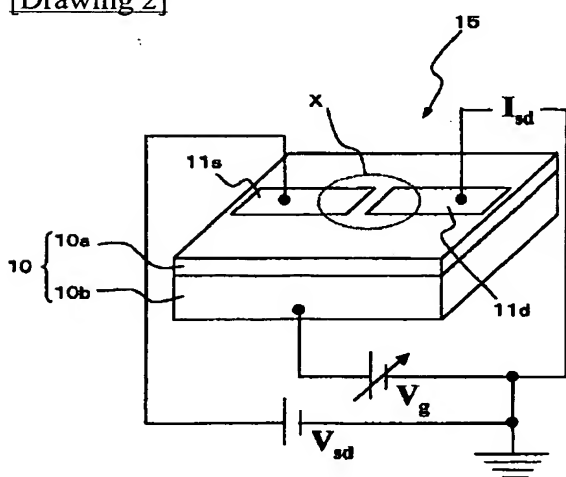
---

[Translation done.]

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

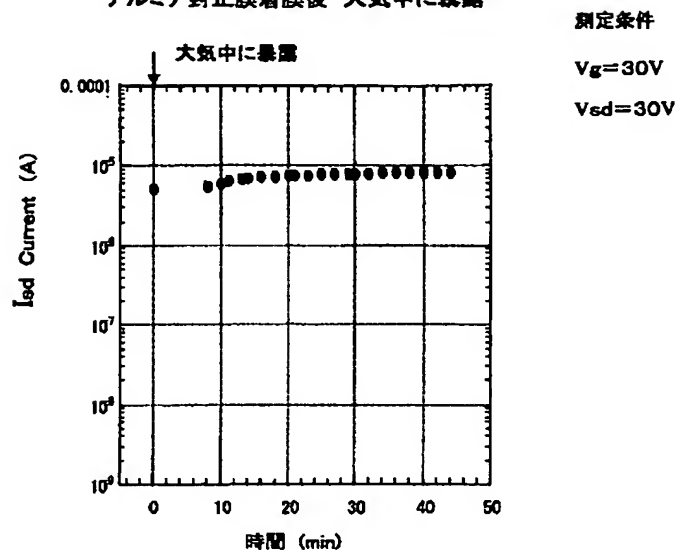
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

[Drawing 1]

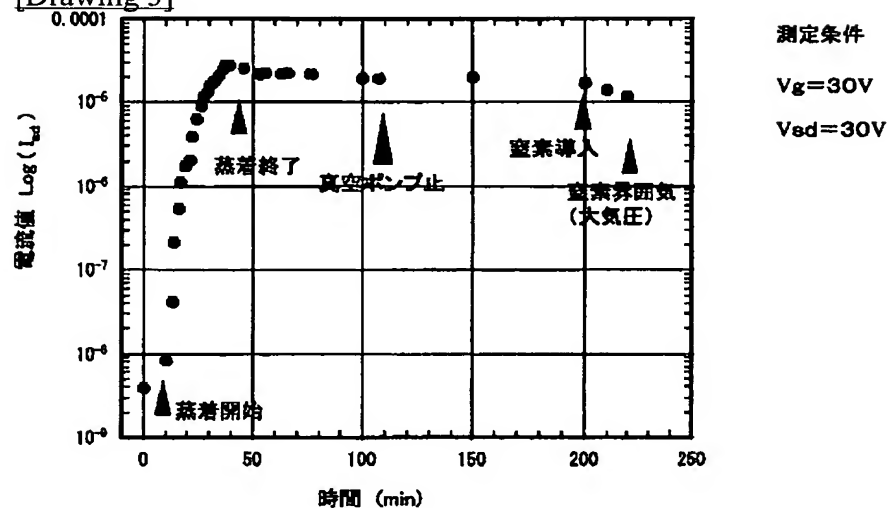


[Drawing 5]

アルミナ封止膜着膜後 大気中に暴露

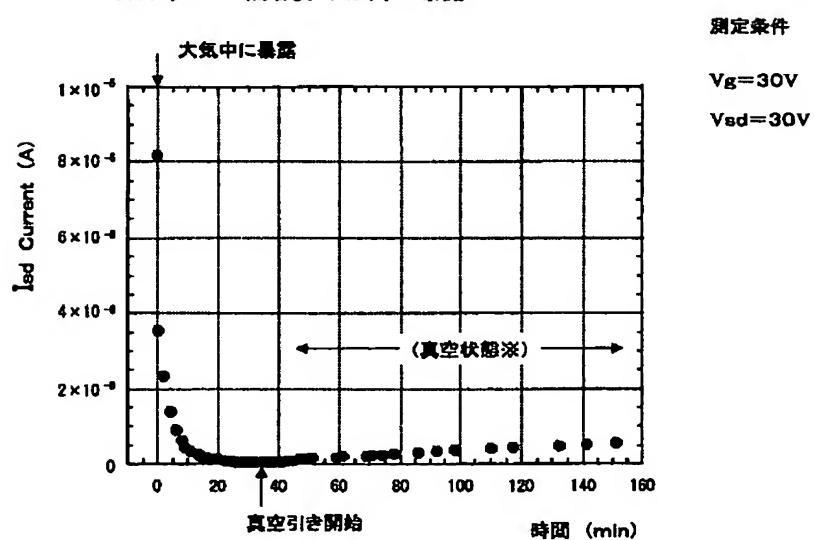


[Drawing 3]



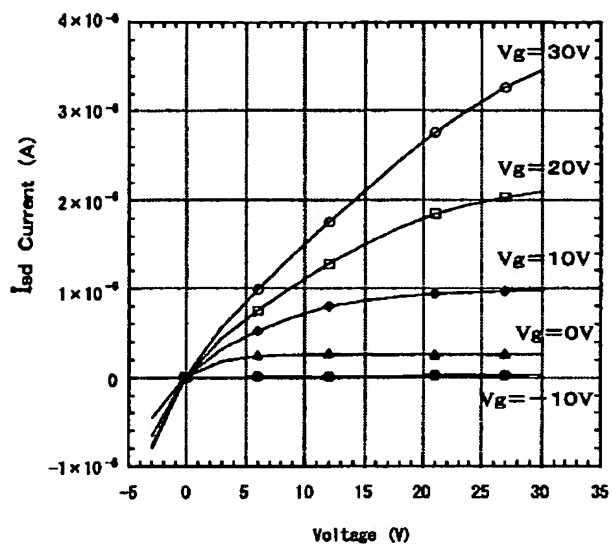
[Drawing 4]

C60フラーレン蒸着後 大気中に暴露



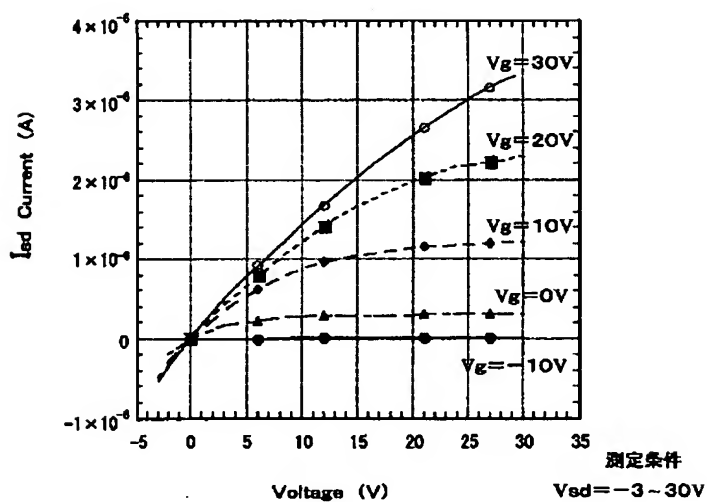
[Drawing 6]

アルミナ封止膜着膜後 大気中



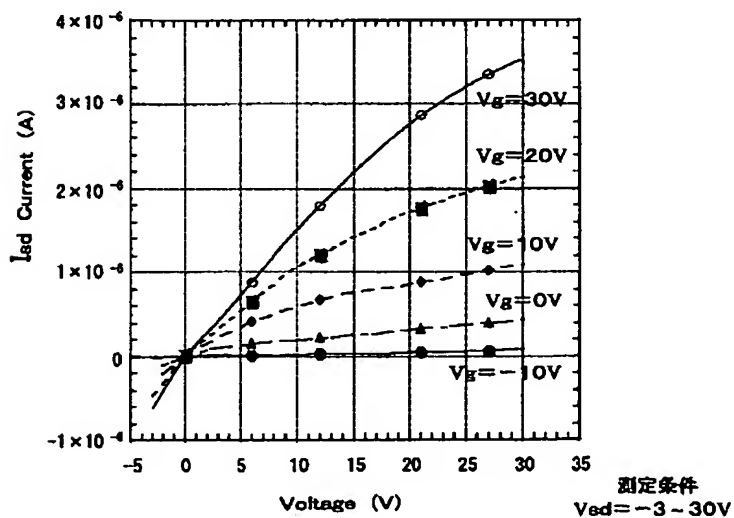
[Drawing 7]

アルミナ封止膜着膜後 大気中 一ヶ月後



[Drawing 8]

アルミナ封止膜着膜後 大気中





---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-258164  
(P2003-258164A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 21/316	Y 4 M 1 0 9
21/316		29/06	6 0 1 N 5 F 0 5 8
23/31		23/30	D 5 F 1 1 0
29/06	6 0 1	29/78	6 1 8 B
29/786			6 1 9 A
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-55299(P2002-55299)

(22) 出願日 平成14年3月1日(2002.3.1)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 堀内 一永

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 清水 正昭

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクナかい 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100087343

弁理士 中村 智廣 (外4名)

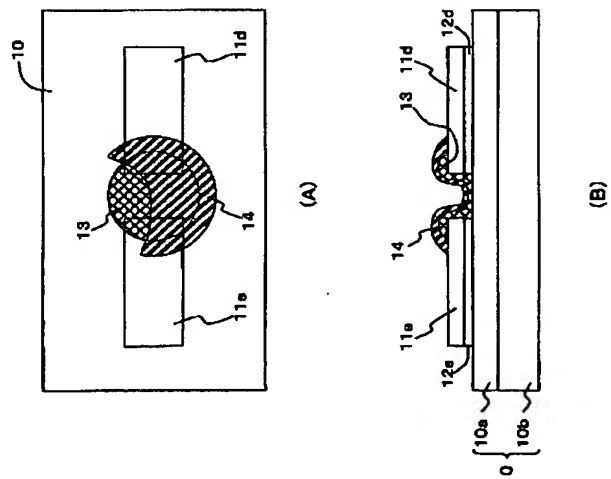
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電子デバイスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大気による特性変動や劣化が改良された有機電子デバイスを、簡易かつ低コストで実現し得る有機電子デバイスおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 有機電子材料からなる有機電子材料層13を有する有機電子デバイスであって、有機電子材料層13の少なくとも一部が、アルミナからなる封止膜14で封止されていることを特徴とする有機電子デバイス、および、封止膜14で封止される封止対象部位に対し、RFスパッタ装置によりアルミナ膜を着膜させることで封止膜14を形成することを特徴とする有機電子デバイスの製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機電子材料からなる有機電子材料層を有する有機電子デバイスであって、前記有機電子材料層の少なくとも一部が、アルミナからなる封止膜で封止されていることを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項2】 前記封止膜が、前記有機電子材料層が設けられた側の面上に被覆されたアルミナ膜であることを特徴とする請求項1に記載の有機電子デバイス。

【請求項3】 前記有機電子材料層が、n型の半導体特性を示すことを特徴とする請求項1または2に記載の有機電子デバイス。

【請求項4】 前記有機電子材料層の基本構造が、電荷輸送機能を有する炭素構造体またはその集合体により構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1に記載の有機電子デバイス。

【請求項5】 前記有機電子材料として、少なくともフラーレンを含むことを特徴とする請求項4に記載の有機電子デバイス。

【請求項6】 前記フラーレンが、C60フラーレンおよび/またはC70フラーレンであることを特徴とする請求項5に記載の有機電子デバイス。

【請求項7】 前記封止膜における有機電子材料層と接触する面ないしその近傍のアルミナが、酸素欠乏状態であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1に記載の有機電子デバイス。

【請求項8】 電界効果トランジスタとして機能するデバイスであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1に記載の有機電子デバイス。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1に記載の有機電子デバイスを製造する有機電子デバイスの製造方法であって、前記封止膜で封止される封止対象部位に対し、RFスパッタ装置によりアルミナ膜を着膜させることで封止膜を形成することを特徴とする有機電子デバイスの製造方法。

【請求項10】 前記RFスパッタ装置によるアルミナ膜の着膜を、不活性ガス雰囲気中において行うことを特徴とする請求項9に記載の有機電子デバイスの製造方法。

【請求項11】 前記不活性ガスとして、アルゴンを用いることを特徴とする請求項10に記載の有機電子デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラーレンやカーボンナノチューブ等の有機電子材料からなる有機電子材料層を有する有機電子デバイスおよびその製造方法に関し、詳しくは、特性変動や劣化が改良された有機電子デバイスおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、フラーレンやカーボンナノチューブが発見されるに至って、それまで知られていたグラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンドとは異なる新しい炭素物質として、注目されるようになった。その理由は、フラーレンやカーボンナノチューブが、それまでの炭素物質とは異なる特異な電子物性を示すためである。

【0003】例えば、C60やC70に代表されるフラーレンは、多数の炭素原子が球状の籠型に配置して一つの分子を構成し、ベンゼン等の有機溶媒にも溶ける。フラーレンは、C60やC70以外にも多数の種類を有し、超伝導体や半導体としての性質を示す。また、フラーレンは、光官能効果が高く、電子写真感光材料としての応用も考えられている。さらに、フラーレンには、内部に異種の元素を閉じ込めたり、外部に各種化学官能基を付与させることで、機能性材料として有効な物性を発現させることもできる。

【0004】カーボンナノチューブは、フラーレンと同様、炭素のみを構成元素とした新しい材料であるが、電子放出源、半導体材料、水素貯蔵材料等の機能が発見されている。特に、わずかに原子配列の仕方(カイラリティ)が変化することで、半導体にも、導体にもなり得ることから、ナノメーターサイズのスイッチング素子として電子工業の各分野における活用が期待されている。

【0005】これらフラーレンやカーボンナノチューブ等は、n型半導体特性を有するものを容易に作製することができる点で有用であり、また、これを半導体材料として用いて有機電子デバイスを構成すると、小型化の要求に応え得るものとして、さらに、これら材料の各種優れた特性を生かしたものとして、注目されている。特にフラーレン、とりわけC60フラーレンは、電子デバイスとしての良質な特性が見出されており、太陽電池、発光ダイオード(LED)、電界効果トランジスタ(FET)などに代表される従来デバイスへの応用、分子エレクトロニクス、量子エレクトロニクスとして具現化された次世代デバイスへの応用が期待されている。

【0006】一般に半導体からなる電子デバイスは、雰囲気の影響を受けやすい。電子デバイスの特性に影響する雰囲気の因子には、温度、湿度等いろいろあるが、なかでも気体ガス分子の吸着が最も急速に特性変動を誘導する因子であると推定される。特に、n型の半導体では、大気中の酸素の吸着により、これが電子をトラップする働きをして特性が変動する。フラーレンやカーボンナノチューブ等の有機物を含む電子デバイスは、その影響が強く現れる。

【0007】例えば、C60フラーレンでは、薄膜状態でも結晶状態でも酸素の影響は大きく、常温で大気中に数分放置しただけで、その電流値は極端に低下してしまう(Physical Review B, 1993

vol. 47・10873を参照。)。C60フラレンに吸着（インターカレーション）した酸素は、真空中で120～500℃程度の温度で加熱処理することにより、脱離させることができる旨報告されているが（Physical Review B, 1997 vol. 55 16439を参照。）、その処理にかかる費用、およびその高温に耐え得る材料の選択など、簡易プロセスで安価なデバイスを実現することは困難になる。

【0008】Applied Physics Letters, 1995 vol. 67 121では、C60フラレンの薄膜を用いて、FETを作製する技術が開示されている。当該技術においても、大気中のC60フラレンの薄膜に対する影響が大きいため、薄膜FETの評価は全て真空中にて実施している。

【0009】また、Applied Physics Letters, 1996 vol. 68 1108では、n型のC60フラレンを用いたFETと、p型のチオフェンを用いたFETとを積層して、バイポーラーFETを作製する技術が開示されている。当該技術においても、C60フラレンを用いたFETは大気の影響が大きいため、チオフェンを用いたFETの方を外層に配置して、C60フラレンを用いたFETを大気中に晒さないように工夫している。

【0010】このように、有機電子デバイスにおいては、大気に対する影響から、その使用環境や素子設計の制約を受ける。これを防ぐためには、コート膜でデバイス表面を覆う等の封止策をとることで、半導体を雰囲気から隔離することが望まれる。

【0011】一般に、電子デバイスの封止材には、取り扱いの容易なポリマーが使用されている。しかし、ポリマーを封止材に用いると、封止効果を十分にするためにはどうしても厚膜となりやすく、デバイスの小型化・薄型化に不利であり、高度な集積回路を得ることが困難であり、これを薄膜にすると、十分な封止効果を得ることができない。

【0012】また、フラレンは、既述の如く溶剤可溶性であることから、封止材としてポリマー層を形成する際、溶剤にポリマーを溶解した塗布液を用いると、フラレンが前記溶剤に溶解されて有機電子材料層から離脱してしまい、半導体特性を劣化させてしまう懸念もある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、大気による特性変動や劣化が改良された有機電子デバイスを、簡易かつ低コストで実現し得る有機電子デバイスおよびその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決しようとする手段】上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明の有機電子デバイスは、有機電子材料からなる有機電子材料層を有する

有機電子デバイスであって、前記有機電子材料層の少なくとも一部が、アルミナからなる封止膜で封止されていることを特徴とする。

【0015】アルミナからなる封止膜は、溶剤を用いずに形成することができるので、前記有機電子材料層を溶解してしまうことがなく、作製時に半導体特性の変化や劣化を招来させることがない。また、アルミナからなる封止膜は、ごく薄く形成することができ、しかも薄い膜でも十分な封止効果を確保することができるため、本発明の有機電子デバイスは、小型化、薄型化ないし高集積化の要求を満たしつつ、大気による特性変動や劣化を大幅に改良することができる。さらに、アルミナからなる封止膜は、極めて簡便かつ低コストで形成することができ、取り扱い性の良好な有機電子デバイスを簡易かつ低コストで製造することができる。

【0016】なお、本発明において「有機電子材料層」とは、有機電子材料から構成される層であり、有機電子デバイスの要素の1つを構成するものを言う。有機電子材料として半導体特性を有するものから導電性のもの、さらには超伝導性のものまで、幅広いものの中から適当な性質のものを選択し、必要に応じてこれを加工した上で所定の構成にすることで、所望のデバイスを得ることができる。例えば、半導体特性を示す有機電子材料を用い、ソース、ドレインおよびゲートの各電極を適当に構成することで電界効果トランジスタ（FET）を得ることができる。

【0017】前記封止膜としては、前記有機電子材料層が設けられた側の面上に被覆されたアルミナ膜であることが好ましい。真空中でn型の半導体特性を示す有機電子材料の多くは、大気中の酸素の影響を受けやすいため、前記有機電子材料としては、n型の半導体特性を示すものである場合に、本発明は効果的である。

【0018】炭素構造体における電荷の輸送現象においては、酸素の吸着による影響が大きく、酸素の吸着により半導体特性が反転するなどの悪影響も懸念されるため、前記有機電子材料層の基本構造としては、電荷輸送機能を有する炭素構造体またはその集合体により構成されている場合に、本発明は効果的である。また、かかる基本構造の場合、構造自体が安定なため、真空蒸着が可能であり薄膜形成が可能である。かかる基本構造の有機電子材料層は、n型の半導体特性を示すものを容易に得ることができる。

【0019】前記有機電子材料としては、少なくともフラレンを含むことが好ましく、当該フラレンとしては、C60フラレンおよび／またはC70フラレンであることが好ましい。

【0020】本発明において、前記封止膜としてのアルミナは、酸素欠乏状態であってもよく、特に、前記有機電子材料層と接触する面ないしその近傍のアルミナは、酸素欠乏状態であることが好ましい。本発明の有機電子

デバイスとしては、各種の態様のものが挙げられ、例えば電界効果トランジスタとして機能するデバイスが、好適なものとして挙げられる。

【0021】一方、本発明の有機電子デバイスの製造方法は、上記本発明の有機電子デバイスを製造する有機電子デバイスの製造方法であって、前記封止膜で封止される封止対象部位に対し、RFスパッタ装置によりアルミナ膜を着膜させることで封止膜を形成することを特徴とする。本発明においては、前記RFスパッタ装置によるアルミナ膜の着膜を、不活性ガス雰囲気中において行うことが好ましい。前記不活性ガスとしては、アルゴンを用いることが好ましい。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電子デバイスおよびその製造方法について、詳細に説明する。

<有機電子デバイス>有機電子デバイスの一例として、C60フラーレンからなる半導体層（有機電子材料層）を有するFET（以下、単に「C60フラーレンFET」という場合がある。）の実施形態を挙げて、本発明の有機電子デバイスについて詳細に説明する。

【0023】図1は、本発明の有機電子デバイスの一例であるC60フラーレンFETを示す模式拡大図であり、(A)は平面図、(B)は側面図である。図1において、10は、厚さ0.3mmのシリコン基板（ $0.01\Omega/\text{cm}$ 以下）10bの表面に、厚さ500nmのSiO<sub>2</sub>膜10aが形成されてなるシリコンウエハーであり、ゲート電極となる。シリコンウエハー10のSiO<sub>2</sub>膜10a側の表面には、チタン（Ti）をパターンニングして形成される厚さ3nmの接着層12s、12dを介して、金（Au）製で厚さ12nmのソース電極11sおよびドレイン電極11dがパターンニングされている。ソース電極11sおよびドレイン電極11dは、40μmの間隙を介して対向しており、当該対向部の辺の長さは85μmである。なお、接着層12s、12dは、シリコンウエハー10のSiO<sub>2</sub>膜10a側の表面と、ソース電極11sあるいはドレイン電極11dとの間の接着性改善のために設けられる層であり、これらが相互に接着性に問題がなければ、本発明において設ける必要はない。

【0024】さらに、ソース電極11s—ドレイン電極11d間を橋渡しするように、C60フラーレンが蒸着されて、厚さ100nmの半導体層13が形成されている。この半導体層13におけるC60フラーレンの状態としては、結晶構造を有する部分をミクロ的に多数有する多結晶構造をしている。C60フラーレン等のフラーレンを半導体材料として用いる場合、本実施形態のように多結晶構造であることが電気特性上好ましく、単結晶構造であることがより好ましいが、結晶構造を有さないものであっても構わない。

【0025】本実施形態においては、さらにアルミナが

らなる封止膜14が、この半導体層13の上を覆うように形成され、半導体層13が封止されている（なお、説明の便宜のため、図1(A)においては、封止されて見えない半導体層13の状態がわかるように、封止膜14の一部が切り欠かれた状態で描かれている。）。このようにアルミナからなる封止膜14により半導体層13を封止することで、大気中のガス、とりわけ酸素による半導体層13の影響を抑制することができる。C60フラーレンからなる半導体層13は、分子間の間隙がかなり大きいため、酸素等のガスの分子がインターカレーションしやすい。特に酸素がインターカレーションした場合、これが伝導電子のトラップとなり、半導体特性を変化ないし劣化させてしまうが、本実施形態のように、アルミナからなる封止膜14で半導体層13を封止しておけば、酸素等のガスの分子がインターカレーションするのを抑制する働きをする。

【0026】ここで、「半導体層を封止膜により封止する」との表現には、①封止膜が半導体層全面を覆い、酸素等のガスの透過が妨げられ、半導体層に達することができない状態、および、②封止膜が半導体層の表面に存在し、これが吸着等の作用を及ぼし、酸素等のガスが外部から半導体層に取り込まれるのが阻止されている状態、の2つの状態のいずれであっても構わず、勿論双方の状態を併せ持つものであっても構わない。いずれの状態であっても、封止膜として要求される機能を満たすものであればよい。また、本発明において封止膜は、大気による影響を防止したい有機電子材料層（半導体層）における部位が少なくとも封止されていれば足り、必ずしも有機電子材料層の全表面が封止されていなければならないわけではない。

【0027】したがって、封止膜14の厚みは限定されるものではなく、薄くても上記②の機能を発揮し得るが、厚くすれば上記①の機能がより高次元で発揮されることから、封止性能に関して言えば厚ければ厚いほど効果的である。しかし、あまり厚くしすぎると、デバイス的小型化・薄型化・高集積化の要求に対して逆行する結果となり、好ましくない。封止膜14の厚みとしては、5nm以上5000nm以下であることが好ましく、10nm以上1000nm以下であることが好ましい。

【0028】封止膜14の材質は、アルミナである。アルミナを用いることにより、既述の如く半導体層13封止が良好に実現できる。また、有機電子材料からなる有機電子材料層の表面にポリマーの封止膜を設けたのでは、形成時ポリマーを溶解した塗布液に含まれる溶剤により有機電子材料が溶解等してしまう可能性があるが、アルミナは有機電子材料と相性が良好で接着性が高く、また、着膜時に溶剤を用いないため、有機電子材料が溶解等してしまう懸念もない。

【0029】封止膜14としてのアルミナは、酸素欠乏状態であることが好ましい。封止膜14としてのアルミ

ナを酸素欠乏状態とすることにより、侵入しようとする酸素が、当該酸素欠乏状態のアルミナに捕獲されるものと推定される。ここで、「アルミナが酸素欠乏状態」とは、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) の理論的な化学量論比 (モル比にして  $Al : O = 2 : 3$ ) よりも酸素が不足した状態をいう。酸素欠乏状態であるか否かは、XPS測定により判断することができる。具体的には、XPS測定により、測定対象となる封止膜 (本実施形態では封止膜14) の表面と、比較対照としてのアルミナ単結晶の表面と、について、同一条件で酸素原子数比を測定したときに、測定対象となる封止膜の表面の酸素原子数比の方が、低い値となった場合に、この封止膜は酸素欠乏状態であると結論付けることができる。なお、封止膜14を酸素欠乏状態といっても、封止膜14すべてが酸素欠乏状態のアルミナによるものであることは要求されず、半導体層13と接触する面ないしその近傍が酸素欠乏状態のアルミナによるものであれば構わない。

【0030】半導体層13と接触する面ないしその近傍における酸素欠乏状態の程度に特に制限はないが、アルミナとしての性質を維持しつつ酸素欠乏状態によるメリットを有効に発現させる程度とすることがより好ましい。封止膜14としてのアルミナを酸素欠乏状態にする方法については、後述する。

【0031】<有機電子デバイスの製造方法>本発明の有機電子デバイスの製造方法についても、有機電子デバイスの項と同様、C60フラーレンFETの実施形態を挙げて、図1を用いて詳細に説明する。なお、本発明の有機電子デバイスの製造方法は、封止膜の形成に特徴があり、他の構成については従来公知のあらゆる方法を問題なく適用できることから、封止膜の形成についてのみ説明し、他の構成についての説明は割愛する。

【0032】封止膜14の形成方法としては、特に制限はなく、例えばRFスパッタ装置を用いて着膜させる方法や電子加熱法等が挙げられるが、なかでもRFスパッタ装置を用いて着膜させる方法が好ましい。特に前記RFスパッタ装置によるアルミナ膜の着膜を、不活性ガス雰囲気 (例えば、アルゴン雰囲気) 中において行うことが好ましい。この理由は、以下の通りであると推定される。

【0033】不活性ガス雰囲気下においてアルミナを着膜させると、得られる膜はアルミナの理想的な酸素存在比よりも酸素が不足した状態 (酸素欠乏状態) となる。酸素欠乏状態のアルミナによる封止膜は、既述の如く、侵入しようとする酸素を捕獲する作用を発揮するものと推定される。したがって、酸素捕獲作用を発揮する封止膜を形成することが可能なRFスパッタ装置によることが好ましく、特に不活性ガス雰囲気中において行うことが好ましいのである。

【0034】なお、既述の如く、封止膜14すべてが酸素欠乏状態のアルミナによるものであることは要求され

ず、半導体層13と接触する面ないしその近傍が酸素欠乏状態のアルミナによるものであれば構わないので、RFスパッタ装置によりアルミナ膜を着膜させる場合には、着膜の初期の段階のみ不活性ガス雰囲気中において行えばよい。例えば、着膜に要する時間のうち  $1/50 \sim 1/2$  の時間は不活性ガス雰囲気に着膜を行い、その後酸素を導入して、残りの時間は酸素を含む雰囲気に着膜を行う。このようにすることで、酸素欠乏状態とした半導体層13と接触する面ないしその近傍の着膜の際には酸素を含まない雰囲気としつつ、封止膜の過半は酸素を含む雰囲気で形成することとし、膜全体としての結晶性を高めることができる。

【0035】不活性ガス雰囲気における不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノンガス等を用いることができ、なかでも、価格の低さから窒素やアルゴンが好ましく、さらに、RFスパッタリングの着膜スピードの速さから、アルゴンが好ましい。また、微量の水素を還元剤として混合してもよく、その場合、より酸素の少ない膜を形成することができる。

【0036】その他RF出力やRF周波数等の各種条件としては、対象物 (封止前の有機電子デバイス) ないしその封止対象部位の大きさ、形状、構造、材質や、所望とするアルミナ封止膜の厚さ等により適宜調整すればよい。なお、既述の如く、アルミナからなる封止膜14の形成には溶剤を必要としないため、着膜の際に半導体層13を溶解してしまう懸念もない。

【0037】以上の実施形態では、本発明の有機電子デバイスおよびその製造方法について、C60フラーレンFETを例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。勿論、具体的に挙げられた数値や基板・電極等の材料・構成は、あくまでも例示であり、これらは目的に応じ、従来公知の知見を加味して適宜変更することができる。

【0038】使用する有機電子材料としては、C60フラーレンのほか、C32、C50、C58、C70、C76、C78、C82、C84、C90、C96の各種フラーレンや、カーボンナノチューブ (一方の端部から他方の端部まで連続的に拡張しているホーン型、全体としてスパイラル状をしているコイル型、中心にチューブを有し、これが球状のビーズを貫通した形状のナノビーズ型等、厳密にチューブ形状をしていないものを含む)、ポリエン類、ピロール類、チオフェン類、ポルフィリン類、フタロシアニン類、ペリレン類など、炭素間の2重結合を1つ以上含み、成膜できる各種有機電子材料を挙げることができる。

【0039】成膜性、価格の安さ、および半導体特性 (FETでのモビリティやON/OFF比など) の観点からフラーレンが好ましく、なかでもC60フラーレンおよびC70フラーレンが好ましい。これらの有機電子



材料は、1種単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いても構わない。

【0040】有機電子材料層の構成としては、有機電子材料の集合により膜を形成する状態に制限されるものではない。例えば、対向する2つの電極間に1本ないし数本のカーボンナノチューブを橋渡しするように配置する構成であっても構わない。この場合、形状的には「層」を構成しないが、本発明においては、当該構成についても「有機電子材料層」の概念に含めるものとする。また、カーボンナノチューブを網目状に配置固定してマトリックス状に構成したものであっても有機電子材料層として利用することができる。すなわち、本発明において、有機電子材料層は、電子デバイスの構成部材（例えば半導体）として、フラーレンやカーボンナノチューブ等の有機電子材料を用いる構成であれば全てその概念中に含まれる。本発明の特徴は、当該有機電子材料層の少なくとも電子デバイスとしての特性に影響する部位について、大気による影響を防ぐために、封止膜で封止するように構成されることがポイントとなる。

【0041】有機電子材料層に対して、各種電気的特性を付与するために、前記封止膜による封止に先立ち、他の物体を配置しておいてもよい。当該他の物体は、有機電子材料層形成後、有機電子材料相互の空隙に吸着やその他の手段により事後的に取り込ませたり、あるいは、有機電子材料層形成時に有機電子材料と共に取り込ませたりすることにより、配置することができる。また、フラーレンからなる有機電子材料層である場合には、該フラーレンの内部に前記他の物体を閉じ込めて配置することも可能である。さらに、有機電子材料層を構成する有機電子材料には、外部に各種化学官能基を付与させることで、得られるデバイスの電気的特性を制御することも可能である。

【0042】前記他の物体としては、例えば、原子、分子、イオン、粒子、ポリマー、生物体から抽出された分子や組織などが挙げられ、その性質としては、絶縁性、導電性、半導電性、吸光性、発光性、発色性、伸縮性、発電性、光電性などの特性を有するものが挙げられる。これら特性が、温度や湿度や雰囲気ガスによって変化するものであってもよい。また、それ自体は特に電気的性質を有しなくても、有機電子材料層に取り込まれることで各種電気的性質を発現するようなものであっても構わない。

【0043】また、前記他の物体としては、機能性分子や機能微粒子など、設計された機能を有するものでもよい。近年、分子や微粒子の多くには半導電性が多く見出されており、スイッチング機能やメモリー機能などを、有機電子材料相互の接触部分あるいは凝集部分に付与することができる。

【0044】機能性分子としては、分子内部に電荷のかたよりのある分子が好ましく、電荷供与性のある分子種

と、電荷受容性のある分子種とを組み合わせた分子、対称的な分子に電荷供与性あるいは電荷受容性のある分子種を組み合わせた分子、それらの繰り返しからなる巨大分子、あるいはそれら分子の集合により機能させられる分子集合体等が挙げられる。なお、上記電荷供与性および電荷受容性は、電子親和力やイオン化ポテンシャルの値で定義することができる。また、DNA、コラーゲンなどの生体分子、あるいは生体に模倣した人工分子を使用してもよく、生体に類似した機能を付加することが可能となる。

【0045】機能微粒子としては、金などの金属微粒子、 $ZnO_2$ 、 $TiO_2$ などの金属酸化物微粒子、合金からなる金属間化合物微粒子、フラーレン等の炭素原子の組織体、フラーレンの誘導体、ポリマー粒子、溶液中のミセル構造体、コロイド粒子、脂質からなるベシクル、セラミックス、デンドリマー等が挙げられ、用途に応じてそれらの複合体あるいはそれらに処理を施したものを使用できる。

【0046】本発明の有機電子デバイスの構成は、電界効果トランジスタ(FET)に制限されるものではなく、封止対象となる有機電子材料からなる有機電子材料層を有する電子デバイスであれば、問題ない。具体的には例えば、FETのほか、太陽電池、発光ダイオード(LED)などに代表される従来デバイスへや、分子エレクトロニクス、量子エレクトロニクスとして具現化され始めた次世代デバイスが挙げられる。

【0047】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

【0048】＜比較例1＞

a) C60フラーレンの蒸着

図1に示すC60フラーレンFETを作製する過程の、半導体層13および封止膜14が形成される前の状態の電極付き基板に対し、図2に示されるように配線を行った。ここで、15は電極付き基板であり、図1に示すC60フラーレンFETにおいて半導体層13および封止膜14が形成されていない状態のものである。各層の厚みや電極サイズ・配置等は、前記実施形態の項で説明した通りである。

【0049】また、 $I_{sd}$ はソースドレイン間に流れる電流値を計測し得る電流計、 $V_g$ はゲート電圧を印加し得る電源装置、 $V_{sd}$ はソースドレイン間電圧を印加し得る電源装置である（以上、他の実施例および比較例においても同様。）。

【0050】この状態で、ゲート電圧 $V_g = 30V$ 、ソースドレイン間電圧 $V_{sd} = 30V$ の条件で電圧を印加しつつ、真空チャンバー中でC60フラーレンを加熱蒸着して、図2中の領域Xに半導体層（有機電子材料層）を形成した。すると、図3に示すように、電流値 $I_{sd}$ は

蒸着の開始と共に急上昇し、蒸着終了時にピークを迎えた。その後、真空ポンプ停止や窒素の導入によっても電流値に大きな変動は生じなかった。なお、図3は、当該比較例1における半導体層形成時およびその直後のソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ の推移を示すグラフである。

【0051】この状態のまま、同様に各電圧を印加しつつC60フラレーンFETを大気中に暴露した。すると、ソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ は、図4に示すように、急激に低下した。これは大気中の酸素が半導体層にインターカレーションし、半導体層が劣化してしまったものと推定される。なお、図4は、当該比較例1における半導体層の大気中への暴露後の、ソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ の推移を示すグラフである。大気中に暴露してから20分ほど経過するとソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ はかなり低い値となり、その後真空引きを行っても一旦インターカレーションしてしまった酸素は容易に脱離しないことがわかる。なお、図4において、※印の「真空状態」とは、真空度 $1.33 \times 10^{-4}$  Pa以下( $1 \times 10^{-6}$  Torr以下)の状態である。

【0052】このC60フラレーンFETに、真空中で温度200℃の加熱を20分間実施すると、ソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ はほぼ回復したが、また大気中に暴露すると急速に低下してしまった。また、大気中で温度200℃の加熱を実施しても、ソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ は全く回復しなかった。

【0053】＜実施例1＞上記比較例1において、C60フラレーンを蒸着した後のC60フラレーンFETについて、大気中に暴露する前に別の真空チャンバーに移し、半導体層(図2中の領域X)を覆うようにアルミナからなる封止膜を形成して、実施例1のC60フラレーンFETを製造した。着膜は、RFスパッタ装置によりRF出力60W、RF周波数13.56MHzの条件で行った。このとき、着膜環境は、7.5～8.0Paのアルゴン(Ar)雰囲気中とし、着膜時間は120分とした。得られた封止膜の厚みは、200nmであった。

【0054】得られた本実施例のC60フラレーンFETについて、ゲート電圧 $V_g = 30$  V、ソースドレイン間電圧 $V_{sd} = 30$  Vの条件で電圧を印加しつつ、大気中に暴露した。すると、ソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ は、図5に示すように、時間の経過によってもほとんど変化しなかった。なお、図5は、当該実施例1における大気中への暴露後のソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ の推移を示すグラフである。

【0055】さらに、大気中に暴露して2週間後の本実施例のC60フラレーンFETについて、ゲート電圧 $V_g$ を-10V～30Vの範囲で変化させて、ソースドレイン間の電圧 $V_{sd}$ と電流値 $I_{sd}$ との関係を測定した。図6にその結果のグラフを示す。図6のグラフに示されるように、ゲート電圧 $V_g$ を変化させることで、ソースドレイン間の電圧 $V_{sd}$ と電流値 $I_{sd}$ との関係が変化し

ていることがわかる。すなわち、本実施例のC60フラレーンFETが、大気中においてもトランジスタ特性を示していることがわかる。

【0056】本実施例のC60フラレーンFETを、製造後、1ヶ月そのまま大気中に放置し、再び上記同様トランジスタ特性を調べた。図7にその結果のグラフを示す。図7のグラフに示されるように、ソースドレイン間の電圧 $V_{sd}$ と電流値 $I_{sd}$ との関係に変化は見られなかった。長時間放置してもなお、アルミナからなる封止膜で封止されたC60フラレーンFETに劣化が現れないことから、C60フラレーンからなる半導体層の近傍に存在しているアルミナ膜にも特性変動は発生していないと考えられ、特に酸素欠乏状態にあるアルミナ膜は、低いガス透過性の膜として機能していることが推測できる。

【0057】なお、本実施例のC60フラレーンFETを、製造後速やかに、低温(液体ヘリウム温度)で急速に冷やし、再び室温で常温に戻して、上記同様トランジスタ特性を調べたところ、ほとんど同一の特性を示した。このことから急激な温度変化によってもアルミナからなる封止膜が半導体層から剥離しなかったことがわかる。

【0058】＜実施例2＞上記比較例1において、C60フラレーンを蒸着した後のC60フラレーンFETについて、実施例1とほぼ同様にアルミナからなる封止膜を形成した。但し、本実施例においては、RFスパッタ装置による着膜の際の雰囲気、着膜時間全体のうち当初の1/10は実施例1と同様7.5～8.0Paのアルゴン(Ar)雰囲気中とし、残りの時間9/10は、同圧ながらアルゴン(Ar)と酸素(O<sub>2</sub>)との1:1混合雰囲気中とした。その他の条件は、実施例1と同様にして、実施例2のC60フラレーンFETを製造した。得られた封止膜の厚みは、180nmであった。

【0059】得られた本実施例のC60フラレーンFETについて、ゲート電圧 $V_g = 30$  V、ソースドレイン間電圧 $V_{sd} = 30$  Vの条件で電圧を印加しつつ、大気中に暴露したが、実施例1と同様、ソースドレイン間電流値 $I_{sd}$ は、時間の経過によってもほとんど変化しなかった。また、実施例1と同様にトランジスタ特性を調べた。図8にその結果のグラフを示す。図8のグラフに示されるように、ソースドレイン間の電圧 $V_{sd}$ と電流値 $I_{sd}$ との関係は、実施例1の図6のグラフとほとんど同様であり、変化は見られなかった。このことから、封止膜におけるアルミナの状態を酸素欠乏状態とする領域が、半導体層と接触する表面ないしその近傍のみであっても、良好な結果を示すことがわかる。

【0060】＜比較例2＞比較例1において、半導体層の形成に用いる材料をC60フラレーンからC70フラレーンに代えたことを除き、比較例1と同様にしてゲート電圧 $V_g$ 、ソースドレイン間電圧 $V_{sd}$ を印加しつつ半導体層13を形成し、その過程およびその後大気中に

暴露した後の、ソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  の推移を確認したところ、大気中に暴露した段階で急激に低下する等、比較例1と同様の結果となった。

【0061】＜実施例3＞実施例1において、半導体層の形成に用いる材料をC60フラーレンからC70フラーレンに代えた比較例2のC70フラーレンFETを用いたことを除き、実施例1と同様にしてアルミナからなる封止膜を形成して、実施例3のC70フラーレンFETを製造した。得られた封止膜の厚みは、200nmであった。

【0062】得られた本実施例のC70フラーレンFETについて、実施例1と同様の試験（大気中暴露後のソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  推移、トランジスタ特性調査、1ヶ月間大気中放置、急冷却）を行ったところ、いずれも実施例1と同様の結果が得られた。このことから、C70フラーレンによってもC60フラーレンと同様、良好な封止膜を形成することができ、大気に対する影響の少ないC70フラーレンFETを製造し得ることがわかる。

【0063】＜実施例4＞実施例2において、半導体層の形成に用いる材料をC60フラーレンからC70フラーレンに代えた比較例2のC70フラーレンFETを用いたことを除き、実施例1と同様にしてアルミナからなる封止膜を形成して、実施例4のC70フラーレンFETを製造した。得られた封止膜の厚みは、180nmであった。

【0064】得られた本実施例のC70フラーレンFETについて、実施例2と同様の試験（大気中暴露後のソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  推移、トランジスタ特性調査、1ヶ月間大気中放置、急冷却）を行ったところ、い

ずれも実施例2と同様の結果が得られた。このことから、半導体層としてC70フラーレンを用いた場合においてもC60フラーレンと同様、封止膜におけるアルミナの状態を酸素欠乏状態とする領域が、半導体層と接触する表面ないしその近傍のみで、良好な結果を示すことがわかる。

【0065】＜比較例3＞上記比較例1において、C60フラーレンを蒸着した後のC60フラーレンFETについて、大気中に暴露する前に、硬化性のエポキシ樹脂を使用して、封止膜を形成した。具体的には、エポキシ樹脂を含む塗布液（ニラコ社製エポキシライト（#69））を、半導体層（図2中の領域X）を覆うように塗布し、加熱硬化させてエポキシ樹脂からなる封止膜を形成して、比較例3のC60フラーレンFETを製造した。得られた封止膜の厚みは、約1mmであった。

【0066】得られた本比較例のC60フラーレンFETについて、比較例1と同様、ゲート電圧  $V_g = 30$  V、ソースドレイン間電圧  $V_{sd} = 30$  Vの条件で電圧を印加しつつ、大気中に暴露した。すると、大気中に半導体層が直接暴露される比較例1に比べて、酸素の影響

によるソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  の低下速度はゆっくりとなった（時間にして約5倍）が、時間経過とともに電流は検出限界以下となった。このことから、エポキシ樹脂からなる封止膜では、封止効果が十分でないばかりか、厚みも大きく、デバイスの小型化、薄膜化、高集積化に対しても不利であることがわかる。

【0067】＜比較例4＞上記比較例1において、C60フラーレンを蒸着した後のC60フラーレンFETについて、大気中に暴露する前に、ポリメチルメタクリレート（PMMA：Aldrich製、分子量75000）を使用して、封止膜を形成した。具体的には、PMMAを有機溶媒（トルエン）に溶解した塗布液（PMMAの濃度1.5質量%）を、半導体層（図2中の領域X）を覆うようにスピンコートにより塗布し、加熱乾燥させてPMMAからなる封止膜を形成して、比較例4のC60フラーレンFETを製造した。この操作は、比較例1と同様に、ゲート電圧  $V_g$  およびソースドレイン間電圧  $V_{sd}$  を印加しつつ行った。

【0068】前記塗布液による塗布の直後、ソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  は急激に減少した。これはPMMAからなる封止膜中に残存した前記有機溶媒の影響で、封止膜中にC60フラーレンが溶け出したものと推測される。なお、最終的に得られた封止膜の厚みは、1μmであった。

【0069】＜比較例5＞比較例4において、PMMAからなる封止膜を形成するのに、水溶性のPMMA塗布液（メチルメタクリレートとメタクリル酸の共重合ポリマー（Aldrich製、分子量15000））を水に溶解して1.5質量%に調製したものを、比較例4と同様にして封止膜を形成して、比較例5のC60フラーレンFETを製造した。

【0070】前記塗布液による塗布の直後、ソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  は急激に減少した。これはPMMAからなる封止膜中に残存した水分やPMMAの官能基の影響で、C60フラーレンからなる半導体層に酸素が吸着した場合と同じような状態となり、半導体層の電気伝導性が抑制されたものと推測される。なお、最終的に得られた封止膜の厚みは、1.2μmであった。

【0071】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、大気による特性変動や劣化が改良された有機電子デバイスを、簡易かつ低コストで実現し得る有機電子デバイスおよびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機電子デバイスの一例であるC60フラーレンFETを示す模式拡大図であり、(A)は平面図、(B)は側面図である。

【図2】 実施例および比較例で用いた電極付き基板の配線状態を示す斜視図である。

【図3】 比較例における半導体層形成時およびその直

15

後のソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  の推移を示すグラフである。

【図4】 比較例における半導体層の大気中への暴露後の、ソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  の推移を示すグラフである。

【図5】 アルゴン雰囲気中で封止膜を形成した実施例における、大気中への暴露後のソースドレイン間電流値  $I_{sd}$  の推移を示すグラフである。

【図6】 アルゴン雰囲気中で封止膜を形成した実施例における、大気中への暴露後のソースドレイン間の電圧  $V_{sd}$  と電流値  $I_{sd}$  との関係（トランジスタ特性）を示すグラフである。

【図7】 アルゴン雰囲気中で封止膜を形成した実施例における、大気中への暴露から1ヶ月間経過後のソースドレイン間の電圧  $V_{sd}$  と電流値  $I_{sd}$  との関係（トランジスタ\*

16

\*スタ特性）を示すグラフである。

【図8】 アルゴン：酸素＝1：1の雰囲気中で封止膜を形成した実施例における、大気中への暴露後のソースドレイン間の電圧  $V_{sd}$  と電流値  $I_{sd}$  との関係（トランジスタ特性）を示すグラフである。

【符号の説明】

10 シリコンウエハー

10a 膜

11s ソース電極

11d ドレイン電極

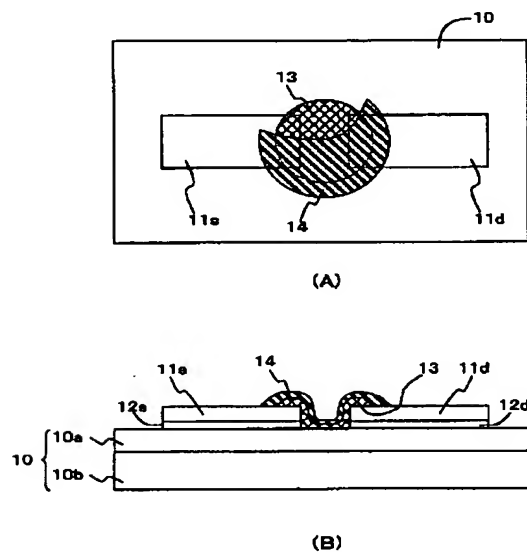
12s、12d 接着層

13 半導体層（有機電子材料層）

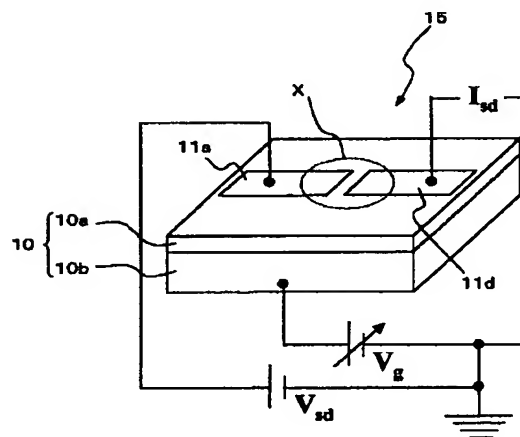
14 封止膜

15 電極付き基板

【図1】

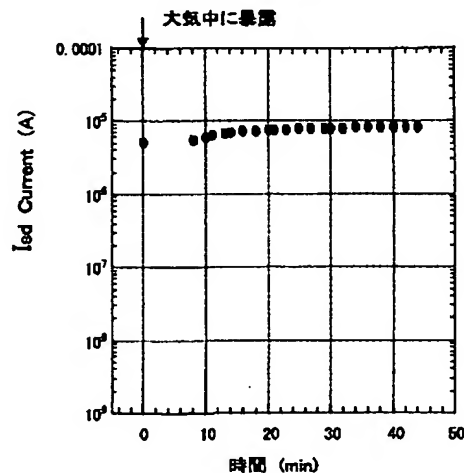


【図2】



【図5】

アルミナ封止膜着膜後 大気中に暴露

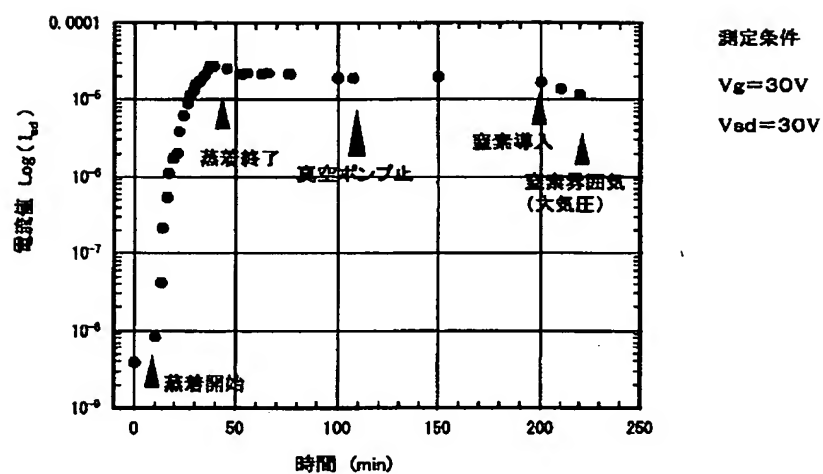


測定条件

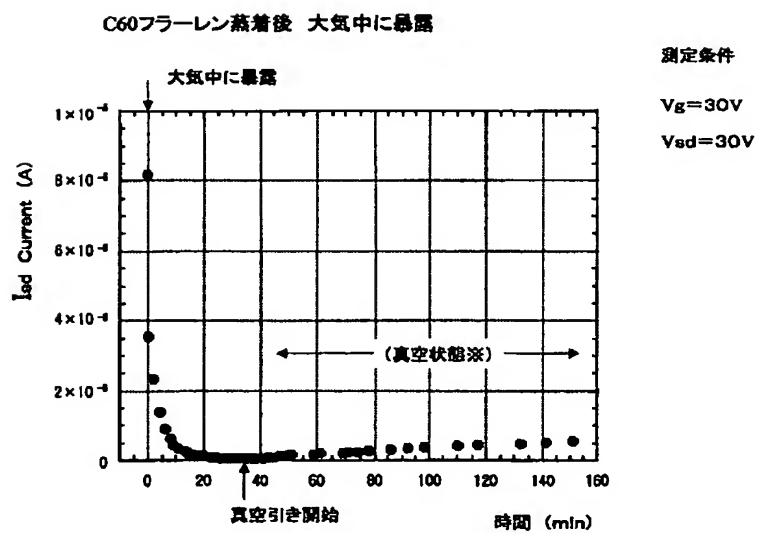
$V_g = 30V$

$V_{sd} = 30V$

【図3】

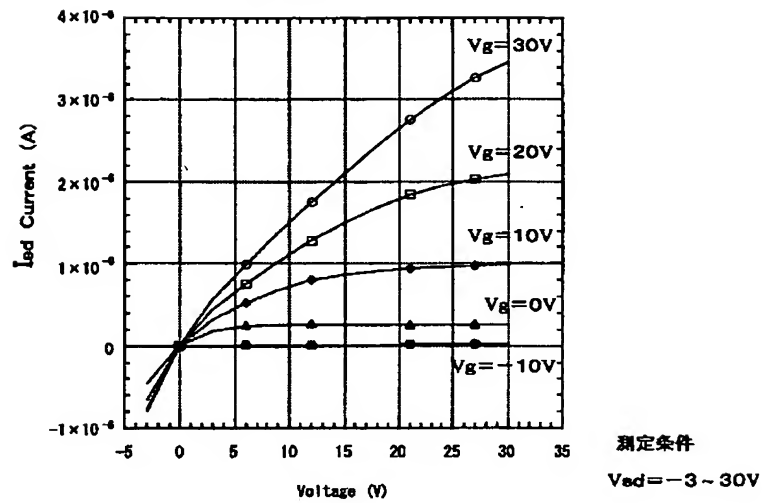


【図4】



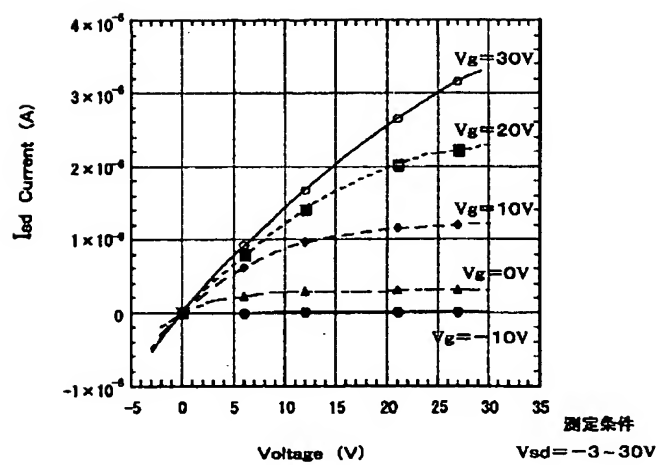
【図6】

アルミナ封止膜着膜後 大気中



【図7】

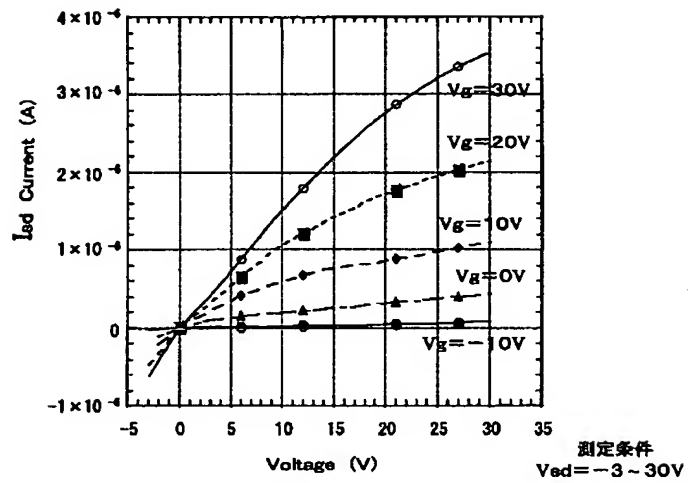
アルミナ封止膜着膜後 大気中 一ヶ月後





【図8】

アルミナ封止膜着膜後 大気中



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 51/00

識別記号

F I  
H 0 1 L 29/28

テームコード (参考)

(72)発明者 落合 勇一  
千葉県我孫子市並木8-2-6  
(72)発明者 青木 伸之  
静岡県清水市西久保228-26

Fターム(参考) 4M109 ED05  
5F058 BA20 BB10 BC03 BF12 BJ04  
5F110 AA14 CC03 EE08 FF02 GG05  
GG13 GG25 GG28 GG29 GG42  
HK02 HK04 HK21 NN14 NN22  
NN28 NN33 NN34